



SZENT ISTVÁN  
EGYETEM

**SZIE Szarvasi Campusának kutatási és képzési profiljának specializálása intelligens szakosodással: mezőgazdasági vízgazdálkodás, hidrokultúrás növénytermesztés, alternatív szántóföldi növénytermesztés, ehhez kapcsolódó precíziós gépkezelés fejlesztése**

EFOP-3.6.1-16-2016-00016

# XXI. SZÁZADI VÍZGAZDÁLKODÁS A TUDOMÁNYOK METSZÉSPONTJÁBAN

## II. Víztudományi Nemzetközi Konferencia

Konferencia kötet

Szarvas, 2019. március 22.

SZÉCHENYI 2020



Európai Unió  
Európai Szociális  
Alap



BEFEKTETÉS A JÖVŐBE

# **XXI. SZÁZADI VÍZGAZDÁLKODÁS A TUDOMÁNYOK METSZÉSPONTJÁBAN**

II. Víztudományi Nemzetközi Konferencia

Konferencia kötet

Szarvas, 2019. március 22.

**Kiadó:**

Szent István Egyetem Agrár- és Gazdaságtudományi Kar  
5540 Szarvas, Szabadság út 1-3.  
honlap: [www.gk.szie.hu](http://www.gk.szie.hu)

**Felelős kiadó:**

Dr. Futó Zoltán  
egyetemi docens, Szent István Egyetem Agrár- és Gazdaságtudományi  
Karának megbízott dékánja

Rácz Istvánné dr.  
főiskolai tanár, szakmai vezető EFOP 3.6.1-16-2016-00016 projekt

**Szerkesztette:**

Dr. Jakab Gusztáv – Csengeri Erzsébet

**A kiadvány megjelenését támogatta:**

Az **EFOP 3.6.1-16-2016-00016** számú, SZIE Szarvasi Campusának kutatási és képzési profiljának specializálása intelligens szakosodással: mezőgazdasági vízgazdálkodás, hidrokultúrás növénytermesztés, alternatív szántóföldi növénytermesztés, ehhez kapcsolódó precíziós gépkezelés fejlesztése című ESZA által finanszírozott EU projekt.

**Nyomda:**

Digitális Kalamáris Kiadó és Gyorsnyomda  
5540 Szarvas, Fűzfa u. 27.

**ISBN 978-963-269-808-3**

Szarvas, 2019

## A FENTON-REAKCIÓ ÉS AZ ÓZONOS ELŐKEZELÉS HATÁSÁNAK VIZSGÁLATA MODELL TEJIPARI SZENNYVÍZ MEMBRÁNSZŰRÉSE SORÁN

*ZAKAR Mihály<sup>1,2</sup> - FARKAS Dániel Imre<sup>2</sup> - SZABÓ Anna<sup>2</sup> - HANCZNÉ-LAKATOS  
Erika<sup>1</sup> - KESZTHELYI-SZABÓ Gábor<sup>2</sup> - LÁSZLÓ Zsuzsanna<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Széchenyi István Egyetem, Mezőgazdaság- és Élelmiszer tudományi Kar  
9200 Mosonmagyaróvár, Lucsony utca 15-17., e-mail: zakarmihaly05@gmail.com

<sup>2</sup> Szegedi Tudományegyetem, Mérnöki Kar Folyamatmérnöki Intézet  
6724 Szeged, Moszkvai krt. 9, e-mail: zsiszu@mk.u-szeged.hu

### Bevezetés

A tejipar termékfeldolgozási folyamatai során nagy mennyiségű, magas szervesanyag tartalmú szennyvíz keletkezik, mely fehérjéket, zsírokat és szénhidrátokat is tartalmazhat. Számos kutatás irányul ezen szennyvizek tisztítására és lehetséges újra felhasználására membránszűrés alkalmazásával. A membránszűrés egy komoly korlátja azonban a membránok eltömődése, melynek elsődleges okozói a fehérjék. Jelen munkában a nagyhatékonyságú oxidációs eljárásokkal való előkezelés (AOP) eltömődést csökkentő hatását vizsgáltuk tejipari szennyvíz membránszűrése során.

### Irodalmi áttekintés

A 21. század egyik legnagyobb technológiai kihívása a szennyvíztisztítás lehet. Az élelmiszeripar, ezen belül a tejipar nagy mennyiségű ivóvíz tisztaságú vizet használ fel a gyártási folyamatai során. Egy liter termék előállításához akár 10 liter vizet is felhasználhatnak, ezért nagyon fontos a keletkező szennyvíz tisztítása (Vourch 2008). A tejipari szennyvizek jellemzően magas szerves anyag tartalommal rendelkeznek (lebegőanyagok, zsír, fehérjék) és mivel toxikus anyagokat nem tartalmaznak, ezért biológiailag is jól bonthatók. A membránszeparáció ígéretes megoldást nyújthat a tejipari szennyvizek kezelésére, hiszen a szennyvíz mennyiségét csökkenteni tudjuk annak koncentrálásával, a megfelelő pórusméret kiválasztásával pedig nagy tisztítási hatékonyság érhető el. Természetesen a membránszűrésnek előnyei mellett hátránya is van, a membránok eltömődése jelentősen korlátozza azok élettartamát és megnöveli az eljárás költségeit (Bélafiné, 2002). A tejipari szennyvizek szerves szennyezői között találhatók a tej összetevői, mint például a kazeinek (Walstra, 2006). A kazeinek nyitott szerkezettel rendelkeznek és semleges pH-n, valamint szobahőmérsékleten jellemzően kolloid méretű (50-300 nm) micellákba rendeződnek. A kazeinek mellett a kisebb méretű savófehérjékkel is számolnunk kell az eltömődés és a koncentráció polarizáció kialakulásánál (Brule, 1978; Charley, 1963). Az eltömődés csökkentésére alkalmazhatóak a nagyhatékonyságú oxidációs eljárások, mint például az ózonos vagy a Fenton-reakcióval történő előkezelés. Ezen módszerek hozzájárulnak a tisztítás hatékonyságának növelésével (mikro)flokkuláló hatásukkal, illetve az eltömődést okozó részecskék oxidációjával (László, 2009). Mivel tejiparban az eltömődés elsődleges okozói a fehérjék (Rice, 2009), ezért jelen munkában erre a területre koncentráltunk,

célunk volt annak vizsgálata, hogy az ózonos előkezelés milyen módon befolyásolja egy nátrium-kazeinátot tartalmazó tejipari modellszennyvíz szűrhetőségét.

### Anyag és módszer

A modell oldaltok elkészítéséhez nátrium-kazeinátot használtunk 1,2 g/L-es koncentrációban. (Acrós Organics, Sodium caseinate). A Fenton-reakcióhoz 1,5 mmol/dm<sup>3</sup> FeSO<sub>4</sub>×7H<sub>2</sub>O (99%, VWR, EU) és H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oldatot használtunk (30%, 99%, VWR.), a [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]:[Fe] arány 5:1 (Fenton (5:1) volt. A reakció optimális pH értéke 3, ennek beállítása 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oldattal történt. A reakció leállításához szükséges a pH 7-es érték visszaállítása ehhez 0,1 M NaOH oldatot használtunk.

Az ózon előállítása egy BMT 802X típusú német gyártmányú ózongenerátorral történt, amely koronakisüléses módszerrel állít elő ózont oxigénből (Messer; 3,5 tisztaságú oxigéngáz). Az előkezelést egy teflon fedelű üveg reaktorban végeztem, a gázbevezetés egy diffúzoron keresztül történt, a modell szennyvizet mágneses keverővel folyamatosan keverttem. A kezelendő modell szennyvíz térfogata 0,4 dm<sup>3</sup>, a bevezetett gáz térfogatárama 1 dm<sup>3</sup>/perc volt. Az ultraszűrést egy szakaszos laboratóriumi membránszűrő berendezésben (Millipore SN:XFUF04701, USA) végeztem folyamatos kevertetés mellett 350 rpm fordulatszámon és 0,3 MPa nyomáson. A szűrt térfogat minden esetben 250 cm<sup>3</sup> volt, 10 kDa vágási értékű PES membránnal (PES6 series, New Logic, USA). A membrán effektív felülete 0.00173 m<sup>2</sup> volt. Az ultraszűrés 200 cm<sup>3</sup> permeátum keletkezéséig tartott, így a sűrítés arány 1:5 volt (VRR=5). A membránokat minden mérés előtt 24 óráig desztillált vízben áztattam elő (Zhang, 2017). A kémiai oxigénigény (KOI) meghatározása a kálium-dikromátos standard módszerrel történt; az elemzéshez Lovibond tesztsöveket és berendezést (Lovibond, ET 108, Lovibond PC-CheckIt) használtunk. A eltömődés mechanizmusát Hermia modelljét alkalmazva határoztuk meg (I. táblázat) (Vela, 2008; Hermia, 1982).

1. táblázat Az eltömődés modelljei

Eltömődés modell	Egyenlet	Linearizált egyenlet (Állandó nyomáson végzett szűrés J <sub>0</sub> A=konstans)
Teljes pórusos eltömődés	$J = J_0 \cdot e^{-k_b \cdot t}$	$\ln J = \ln J_0 - k_b \cdot t$
Pórusos eltömődés	$J = J_0 \cdot (1 + 0,5 \cdot K_s \cdot (A \times J_0)^{0,5} \cdot t)^{-2}$	$1/\sqrt{J} = 1/\sqrt{J_0} + k_s \cdot t$ $k_s = 0,5 \cdot K_s \cdot A^{0,5}$
Pórusok közötti eltömődés	$J = J_0 \times (1 + K_i \times A \times J_0 \times t)^{-1}$	$1/J = 1/J_0 + k_i \cdot t$ $k_i = K_i \cdot A$
Gélréteg/iszaplepeny eltömődés	$J = J_0 \cdot (1 + 2 \cdot K_c \cdot (A \cdot J_0)^2 \cdot t)^{-0,5}$	$1/J^2 = 1/J_0^2 + k_c \cdot t$ $k_c = 2 \cdot K_c \cdot A^2$

1. table Membrane fouling mechanisms

A szűrési ellenállásokat a sorba kapcsolt ellenállások módszerével határoztuk meg:

$$R_M = \frac{\Delta p}{J_w \eta_w} \quad [m^{-1}]$$

ahol  $R_M$  a membrán ellenállás,  $\Delta p$  a nyomáskülönbség a membrán két oldala között (MPa),  $J_w$  a tiszta membrán vízfluxusa és  $\eta_w$  a víz viszkozitása (Pa·s).

Az irreverzibilis ellenállás számítása úgy történik, hogy a membránt a szűrés után desztillált vízzel leöblítjük, majd ismételtén megmérjük a víz fluxusát:

$$R_{i\text{rev}} = \frac{\Delta p}{J_{wA} \eta_w} - R_M$$

ahol  $J_{wA}$  a vízfluxus a szűrés után

A reverzibilis ellenállás a szűrés után (az irreverzibilis ellenállás mérése előtt), a membrán felületének öblítése nélkül történik:

$$R_{rev} = \frac{\Delta p}{J_C \eta_{ww}} - R_{i\text{rev}} - R_M$$

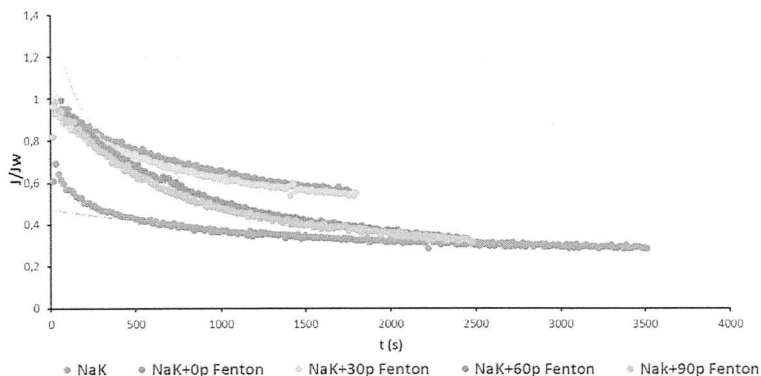
ahol a  $J_C$  a konstans fluxus a szűrés után  $\eta_{ww}$  a víz viszkozitása.

Végül a fenti eredmények összegzésével a  $R_T$  a teljes ellenállás ( $m^{-1}$ ), a sorba kapcsolt ellenállások modelljével számítható:

$$R_T = R_M + R_{i\text{rev}} + R_{rev}$$

### Eredmények és értékelésük

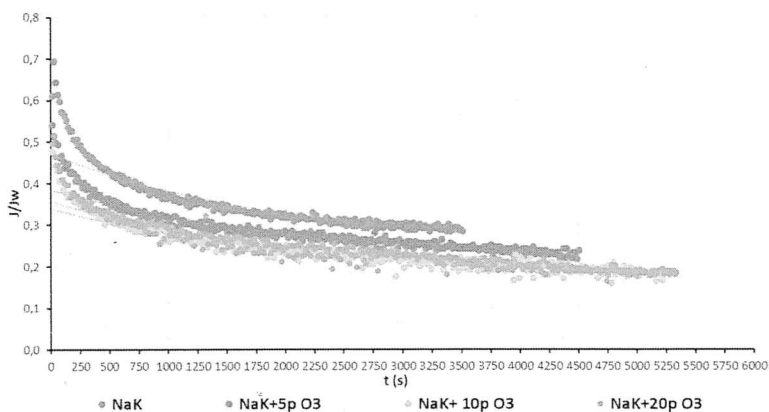
A kísérletek első sorozatában összehasonlítottam a Fenton-reakcióval és ózonnal előkezelt modell szennyvizek relatív fluxusértékeit. A Fenton-előkezelés minden esetben nagyobb fluxust eredményezett, mint a kezeletlen modell szennyvíz, a szűrés időtartamát jelentősen sikerült lecsökkentenünk. A legnagyobb fluxusértékeket a 0 és a 30 perces Fenton-reakció adta. A rövidebb előkezelések során a reakcióhoz használt vas-szulfát koaguláló/flokkuláló hatása érvényesül inkább, míg ha tovább növeljük az előkezelés időtartamát, az oxidáció hatására a részecskék aprózódnak, amelyek eltömíthetik a membrán pórusait.



1. ábra A különböző ideig Fenton-reakcióval előkezelt nátrium-kazeinát oldatok relatív fluxusának változása a szűrési idő függvényében

1. Figure Changes in relative flux of sodium caseinate solutions pretreated with Fenton-reaction

Az ózonos előkezelés ezzel szemben minden esetben csökkentette a relatív fluxusértékeket. Már a rövid (5 perces) oxidációs előkezelés csökkenti az elérhető relatív fluxusokat, növelve a szűrés időtartamát. Az előkezelés időtartamának növelésével (10 és 20 perc) tovább csökken az elérhető fluxus.

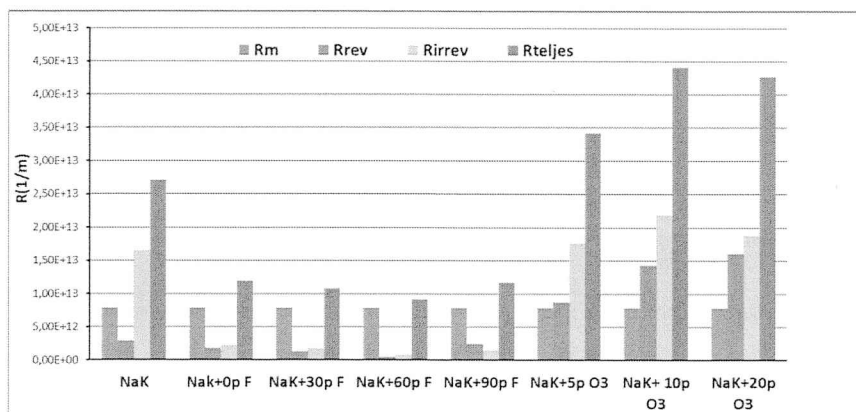


2. ábra A különböző ideig ózonnal előkezelt nátrium-kazeinát oldatok relatív fluxusának változása a szűrési idő függvényében

2. Figure Changes in relative flux of sodium caseinate solutions pretreated with ozone

Annak érdekében, hogy pontosabb képet kapjak a szűrés mechanizmusáról, megvizsgáltam, hogy a Fenton-reakció és az ózonos előkezelés hogyan hat a szűrési ellenállásokra. Azt tapasztaltam, hogy - összhangban a fluxusok változásával - a Fenton-reakció hatására minden esetben csökkent a membránellenállás, amely a

membrán saját ellenállásából, reverzibilis és irreverzibilis ellenállásból tevődik össze. Jól látható, hogy a kezdeti ellenállás csökkenés után a 90 perces előkezelésnél már újra magasabb ellenállás értéket tapasztalunk. Ez is alátámasztja azt az elképzelést, hogy a kezdeti koaguláló/flokkuláló hatás után, az oxidáció hatására a részecskék aprózódásával a membrán pórusait is eltömődhetnek, növelve a membrán ellenállását.



3. ábra A membránellenállások Fenton illetve ózonnal kezelt minták esetén

### 3. Figure Membrane Resistances for Fenton or ozone treated samples

Az ózonos előkezelés esetében a 10 perces előkezelés adta a legnagyobb ellenállás értékeket, ráadásul itt a legmagasabb az irreverzibilis ellenállás. A membrán ez esetben tartósan eltömődik, egyszerű mosással nem tisztítható. A 20 perces kezelés esetében csökken az irreverzibilis ellenállás miközben növekszik a reverzibilis. Feltételezhető tehát, hogy a tartós eltömődést okozó részecskék oxidációja is megtörténik hosszabb idejű előkezelés esetében, illetve az iszaplepleny eltömődés (amely reverzibilis ellenállást ad) fokozódik a membrán felületén.

2. Táblázat A membráneltömődés modelljeinek eredményei

	$J_0$ (L/m <sup>2</sup> h)	$k$ (m <sup>4</sup> h/L <sup>2</sup> )	$R^2$	$J_{\text{calculated}}/J_{\text{measured}}$ (at $t=30\text{s}$ )
NaK	64,89	$1,29 \cdot 10^{-07}$	0,87	64,63
NaK+5 perc O <sub>3</sub>	56,43	$1,55 \cdot 10^{-07}$	0,93	56,22
NaK+10perc O <sub>3</sub>	47,17	$2,30 \cdot 10^{-07}$	0,88	46,99
NaK+20perc O <sub>3</sub>	46,38	$2,25 \cdot 10^{-07}$	0,81	46,21
NaK+0perc Fenton	131,96	$5,23 \cdot 10^{-08}$	0,98	131,07
NaK+30perc Fenton	141,07	$3,11 \cdot 10^{-08}$	0,98	140,42
NaK+60perc Fenton	148,11	$1,54 \cdot 10^{-08}$	0,98	147,743
NaK+90perc Fenton	166,29	$4,15 \cdot 10^{-08}$	0,95	159,98

2. Table Models of membrane fouling



A fluxusok és membránellenállások ábraival jól párhuzamba állítható a fent látható táblázat is. A Fenton-reakcióval előkezelt minták esetében az elérhető fluxus nagy mértékben nő, közben az eltömődési index jelentősen csökken. Az ózonnal történő előkezelés során az eltömődési index növekszik, míg a fluxus ezzel párhuzamosan csökken.

### Összefoglalás

Jelen munka célja a Fenton-reakció és az ózonos előkezelés hatásának vizsgálata volt nátrium-kazeinából előállított modell szennyvíz membránszűrésére. A Fentonos előkezelés minden esetben növelte az elérhető relatív fluxust csökkentve a membrán ellenállását és eltömődését. Az ózonos előkezelés esetében növekedett a membrán teljes ellenállása, de a 20 perces előkezelésnél már azt tapasztaltuk, hogy az irreverzibilis ellenállás csökkent, miközben növekedett a reverzibilis. Érdeemes lenne tehát optimalizálni az ózonos előkezelés időtartamát, hiszen a reverzibilis ellenállás egyszerű mosással eltávolítható a membrán felületéről, így könnyebben tisztíthatóvá válik.

### Köszönetnyilvánítás

A szerzők hálásak az anyagi támogatásért az EFOP-3.6.2-16-20017-00010 (RING-2017), ÚNKP-17-II-SZTE-5 TÉT:2017-2.3.7-TÉT-IN-2017\_00016 és EFOP-3.6.3-VEKOP-16-2017-00008 pályázatoknak.

### Irodalom

- Vourch M. - Balance B. - Chaufer B. - Dorange G. (2008): Treatment of dairy industry wastewater by reverse osmosis for water reuse. *Desalination* 219:190-202.
- Bélafiné B. K. (2002): Membrános Műveletek, Veszprémi Egyetemi Kiadó, Veszprém
- Rice G. - Barber A. - O'Connor A. - Stevens G. - Kentish S. (2009): Fouling of NF membranes by dairy ultrafiltration permeates. *J. Memb. Sci.* 330:117-126.
- Walstra, J.T.M. Wouters, T.J. Geurts (2006) *Dairy Science and Technology* Second Edition
- Brule G., Real del Sol E., Fauquant J., Fiaud C. (1978) Mineral salts stability in aqueous phase of milk: influence of heat treatments. *J. Dairy Sci.* 61, 1225-1232.
- Charley P., Saltman P., (1963) Chelation of calcium by lactose: its role in transport mechanisms. *Science* 139 1205-1206 (80-)
- Zhang W., Ding L., Jaffrin M.Y., Tang B. (2017): Membrane cleaning assisted by high shear stress for restoring ultrafiltration membranes fouled by dairy wastewater, *Chemical Engineering Journal*, 325(1), 457-465., (DOI/10.1016/j.cej.2017.05.076)
- Vela M.C.V., S.A. Blanco, J. L. García, E. B Rodríguez, Analysis of membrane pore blocking models applied to the ultrafiltration of PEG. *Separation and Purification Technology*, 2008 62, 489-498.
- Hermia J. Constant pressure blocking filtration laws - application to power-law non Newtonian fluids. *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*, 1982 60, 183-187.
- László Zs., Kertész Sz., Beszédes S., Hovorka Zs. H. , Szabó G., Hodúr C. (2009) Effect of preozonation on the filterability of model dairy waste water in nanofiltration. *Desalination* 240:(13), pp. 170-177.

## **The effect of Fenton-reaction and pre-ozonation of dairy model wastewater during membrane separation**

### **Abstract**

Dairy industry produces a large amount of wastewater with high organic content, which may contain proteins, fats and carbohydrates. Many researches are aimed at purifying and reusing these wastewater by means of membrane filtration. However, a serious limiting factor to membrane filtration is membrane fouling, which is primarily caused by proteins. In this work fouling mitigation effect of Advanced Oxidation Processes (AOP) pretreatment were investigated.

**Keywords:** Dairy wastewater, Membrane filtration, Advanced oxidation processes, ozone, Fenton process